

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-133432

(43)公開日 平成7年(1995)5月23日

(51) Int.Cl. [*]	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 83/07	LRN			
C 08 K 3/08				
C 08 L 83/05	LRP			
H 01 B 1/22	A			
H 05 K 9/00	X			

審査請求 未請求 請求項の数2 FD (全14頁)

(21)出願番号 特願平5-302352

(22)出願日 平成5年(1993)11月8日

(71)出願人 000110077

東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目3番16号

(72)発明者 中吉 和己

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内

(72)発明者 田澤 里加子

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウコーニング・シリコーン株式会社研究開発本部内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電性シリコーンゴム組成物

(57)【要約】

【目的】硬化性の経時変化が小さい導電性シリコーンゴム組成物を提供する。

【構成】(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン100重量部、(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン((B)成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となる量である。)、(C)121℃、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められる、銀粉末中のNH₄⁺の含有量が10ppm以下であり、かつSO₄²⁻の含有量が5ppm以下である銀粉末50~2000重量部および(D)白金系触媒(本組成物を硬化させるに十分な量である。)からなる導電性シリコーンゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン

100重量部 (B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン (B)成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となる量である。)、(C)121°C、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められる、銀粉末中のNH₄⁺の含有量が10ppm以下であり、かつSO₄²⁻の含有量が5ppm以下である銀粉末 50~2000重量部 および(D)白金系触媒 (本組成物を硬化させるに十分な量である。)からなる導電性シリコーンゴム組成物。

【請求項2】 (A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン

100重量部 (B')一分子中に、少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子と少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサン (B)成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となる量である。)、(C)121°C、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められる、銀粉末中のNH₄⁺の含有量が10ppm以下であり、かつSO₄²⁻の含有量が5ppm以下である銀粉末 50~2000重量部 および(D)白金系触媒 (本組成物を硬化させるに十分な量である。)からなる導電性シリコーンゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は導電性シリコーンゴム組成物に関し、詳しくは、硬化性の経時変化が小さい導電性シリコーンゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 導電性シリコーンゴム組成物は、硬化して導電性に優れたシリコーンゴムを形成するため、耐熱性、耐屈曲性および導電性が要求される特殊な分野で利用されている。このような導電性シリコーンゴム組成物としては、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサンと一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサンと白金系触媒と銀粉末からなる導電性シリコーンゴム組成物 (特開平3-170581号公報参照) が提案されている。通常、導電性シリコーンゴムを形成するために使用される銀粉末は、硝酸銀水溶液をヒドライジン、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸等の還元剤により還元して得られた還元銀粉末、硝酸銀水溶液を電気分解により陰極上に析出して得られた電解銀粉末、100°C以上に加熱溶融した溶融銀を水中または不活性ガス中に噴霧して得られたアトマイズ銀粉末に分けられ、ま

た、これらの形状は、粒状、フレーク状、樹枝状、不定形状に分けられ、特に、高導電性シリコーンゴムを形成することができることからフレーク状の銀粉末が好適に使用されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、特開平3-170581号で提案された導電性シリコーンゴム組成物は、該組成物の硬化性が悪かったり、また該組成物の硬化性が経時的に低下して、やがては該組成物が硬化しなくなるという問題があった。

【0004】 本発明者らは、上記銀粉末がその製造過程またはその貯蔵過程において、NH₄⁺およびSO₄²⁻等のイオン性不純物により汚染されるため、該銀粉末を配合した導電性シリコーンゴム組成物の硬化性が悪かったり、また該組成物の硬化性が経時的に低下することを確認した。

【0005】 本発明者らは、上記問題点を解決するために銳意研究した結果、121°C、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められる、銀粉末中のNH₄⁺の含有量が10ppm以下であり、かつSO₄²⁻の含有量が5ppm以下である銀粉末を用いることにより、これを配合して得られる導電性シリコーンゴム組成物の硬化性の経時変化が抑制されることを見出し、本発明に到達した。

【0006】 すなわち、本発明の目的は、硬化性の経時変化が小さい導電性シリコーンゴム組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用】 本発明は、(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン100重量部、(B)一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン (B)成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となる量である。)、(C)121°C、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められる、銀粉末中のNH₄⁺の含有量が10ppm以下であり、かつSO₄²⁻の含有量が5ppm以下である銀粉末 50~2000重量部

および(D)白金系触媒 (本組成物を硬化させるに十分な量である。)からなる導電性シリコーンゴム組成物、および(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン100重量部、(B')一分子中に、少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子と少なくとも1個のケイ素結合アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサン (B)成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となる量である。)、(C)121°C、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められる、銀粉末中のNH₄⁺の含有

3

量が10ppm以下であり、かつSO₄²⁻の含有量が5ppm以下である銀粉末 50~2000重量部および(D)白金系触媒(本組成物を硬化させるに十分な量である。)からなる導電性シリコーンゴム組成物に関する。

【0008】はじめに、請求項1の導電性シリコーンゴム組成物について詳細に説明する。

【0009】(A)成分のオルガノポリシロキサンは、本組成物の主剤であり、一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有することが必要である。(A)成分中のアルケニル基として具体的には、ビニル基、アリル基、ブチニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基が例示され、好ましくはビニル基である。(A)成分中のアルケニル基の結合位置は特に限定されず、例えば、分子鎖末端、分子鎖側鎖、分子鎖末端と分子鎖側鎖が挙げられる。また、(A)成分中のアルケニル基以外の有機基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のハロ置換アルキル基等の一価炭化水素基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、(A)成分の分子構造は特に限定されず、具体的には、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐状、網状が例示され、これらの構造を有するオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物であってもよい。また、(A)成分の粘度は特に限定されず、例えば、25℃における粘度の値が50～500,000センチポイスの範囲であることが好ましく、さらに400～10,000センチポイスの範囲であることが好ましい。

【0010】このような(A)成分のオルガノポリシロキサンとして具体的には、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルビニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖メチルフェニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシロキサン・メチルビニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端シラノール基封鎖メチルビニルポリシロキ

10

20

30

40

50

4

サン、分子鎖両末端シラノール基封鎖ジメチルシリコサン・メチルビニルシリコサン・メチルフェニルシリコサン共重合体、 $R_3SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $RSiO_{3/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位と $RSiO_{3/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R_2SiO_{2/2}$ 単位と $RSiO_{3/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、およびこれらの二種以上の混合物が例示される。上記シリコーンレジンの単位式中、Rは置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、但し、上記単位式中の少なくとも1個のRはアルケニル基であることが必要である。上記シリコーンレジンの単位式中のRとして具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のハロ置換アルキル基が例示される。

【0011】(B)成分のオルガノポリシロキサンは、本組成物を硬化させるための架橋剤として作用し、一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有することが必要である。(B)成分中のケイ素原子結合水素原子の結合位置は特に限定されず、例えば、分子鎖末端、分子鎖側鎖、分子鎖末端と分子鎖側鎖が挙げられる。また、(B)成分中の有機基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペチル基、ヘキシリル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のハロ置換アルキル基等のアルケニル基を除く一価炭化水素基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、(B)成分の分子構造は特に限定されず、具体的には、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐状、環状、網状が例示され、これらの構造を有するオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物であってもよい。また、(B)成分の粘度は特に限定されず、例えば、25℃における粘度の値が1～50,000センチポイスの範囲であることが好ましく、さらに5～1,000センチポイスの範囲であることが好ましい。

【0012】このような(B)成分のオルガノポリシロキサンとして具体的には、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフェニルシロキ

サン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシリキシ基封鎖ジメチルポリシリコサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシリキシ基封鎖ジメチルハイドロジェンシリキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルハイドロジェンシリコサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシリキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルフェニルシリコサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシリキシ基封鎖メチルフェニルシリコサン、分子鎖両末端シリノール基封鎖メチルハイドロジェンシリコサン、分子鎖両末端シリノール基封鎖ジメチルシリコサン・メチルハイドロジェンシリコサン共重合体、分子鎖両末端シリノール基封鎖メチルハイドロジェンシリコサン・メチルフェニルシリコサン共重合体が例示される。

【0013】本組成物において、(B)成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となるような量であることが必要である。これは、(B)成分の配合量が、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が0.5個未満となるような量であると、得られた組成物が十分に硬化しなくなるためであり、また、これが3個をこえるような量であると、硬化して得られる導電性シリコーンゴムの耐熱性が著しく低下するようになるからである。

【0014】(C)成分の銀粉末は、本組成物を硬化して得られるシリコーンゴムに導電性を付与するための成分であり、その銀粉末を121℃、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められる、銀粉末中のNH₄⁺の含有量が10ppm以下であり、かつSO₄²⁻の含有量が5ppm以下であることが必要である。これは、上記条件下で抽出することにより求められる、銀粉末中のNH₄⁺の含有量が10ppmをこえるか、またはSO₄²⁻の含有量が5ppmをこえる銀粉末を配合した導電性シリコーンゴム組成物は、該組成物が硬化しなかったり、また該組成物の硬化性の経時変化が著しいためである。このような(C)成分として具体的には、還元銀粉末、電解銀粉末、アトマイズ銀粉末が例示される。(C)成分の銀粉末は純銀または銀合金からなり、銀合金としては、銀-銅合金、銀-パラジウム合金が代表的であり、その他亜鉛、銀、マグネシウム、ニッケル等の金属を微量含有する銀合金が挙げられる。また、(C)成分の粒径は特に限定されないが、好ましくは平均粒径が0.1~10μmの範囲である。また、(C)成分の形状は特に限定されず、例えば、粒状、樹枝状、フレーク状、不定形状であり、またこれらの形状を有する銀粉末の混合物であってもよいが、高導電性のシリコーンゴムを形成するためにはフレーク状の銀粉末であることが好

ましい。

【0015】(C)成分の銀粉末を調製する方法は特に限定されず、例えば、還元銀粉末においては、ホルムアルデヒド、アスコルビン酸等のNおよびS原子を有しない還元剤により還元した後、この還元銀粉末をイオン交換水により繰り返し洗浄する方法が挙げられ、電解銀粉末およびアトマイズ銀においては、得られた電解銀粉末をイオン交換水により繰り返し洗浄する方法が挙げられる。銀粉末を洗浄する方法としては、銀粉末を多量の温イオン交換水中で攪拌する方法、銀粉末を多量のイオン交換水により煮沸する方法、耐圧容器を用いて、銀粉末をイオン交換水により、121℃、2気圧、100%RH等の高温、加圧条件下で水中に抽出することが好ましい。さらに、このようにして得られた銀粉末を、有機ケイ素化合物により表面処理することが好ましい。このような有機ケイ素化合物として具体的には、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン等のアルコキシシラン；分子鎖両末端シリノール基封鎖ジメチルシリコサンオリゴマー、分子鎖両末端シリノール基封鎖ジメチルシリコサン・メチルビニルシリコサン共重合体オリゴマー、分子鎖両末端シリノール基封鎖メチルビニルシリコサンオリゴマー、分子鎖両末端シリノール基封鎖メチルフェニルシリコサンオリゴマー、1,3,5,7-テトラメチルテトラシクロシリコサン、1,3,5,7,9-ペンタメチルペンタシクロシリコサン等のシリコサンオリゴマー；分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖ジメチルポリシリコサン、分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルビニルシリコサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルフェニルシリコサン共重合体、分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシリコサン、分子鎖両末端トリメチルシリキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルハイドロジェンシリコサン共重合体、分子鎖両末端シリノール基封鎖ジメチルシリコサン・メチルハイドロジェンシリコサン共重合体、分子鎖両末端シリノール基封鎖ジメチルシリコサン・メチルハイドロジェンシリコサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシリキシ基封鎖ジメチルシリコサン、分子鎖両末端ジメチルシリキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルビニルシリコサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシリキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルビニルシリコサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルビニルシリコサン・メチルフェニルシリコサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルシリキシ基封鎖ジメチルシリコサン・メチルフェニルシリコサン共重合

体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメヒルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体等の低粘度からガム状までのオルガノポリシロキサン； $R'_{3}SiO_{1/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R'SiO_{3/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R'_{2}SiO_{2/2}$ 単位と $R'SiO_{3/2}$ 単位からなるシリコーンレジン、 $R'_{2}SiO_{2/2}$ 単位と $R'SiO_{3/2}$ 単位と $SiO_{4/2}$ からなるシリコーンレジン等のシリコーンレジン、およびこれらの二種以上の混合物が例示される。上記シリコーンレジンの単位式中の R' は置換もしくは非置換の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、オクチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、ブテニル基、ベンテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基；フェニル基、トリル基、キシシル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3-クロロプロピル基、3,3,3-トリフロロプロピル基等のハロ置換アルキル基が例示される。また、有機ケイ素化合物として上記シリコーンレジンを用いる場合には、上記シリコーンレジンは室温より高い温度で軟化する固体状のものが好ましく、その好ましい軟化点は50～150℃の範囲である。また、イオン交換水により洗浄してなる銀粉末を、脂肪酸または上記有機ケイ素化合物を潤滑剤として、スタンプミル、ボールミル、振動ミル、ハンマーミル、圧延ローラ、乳鉢等の公知の装置において、粉碎して、導電性に優れたフレーク状の銀粉末を製造する場合には、得られたフレーク状の銀粉末の表面に付着する過剰の脂肪酸または上記有機ケイ素化合物を有機溶剤により除去した後、この銀粉末をイオン交換水により洗浄して、121℃、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められる、銀粉末中の NH_4^+ の含有量が10ppm以下とし、かつ SO_4^{2-} の含有量が5ppm以下とする必要がある。

【0016】本組成物において、(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、50～2000重量部の範囲であることが必要であり、300～600重量部の範囲であることが好ましい。これは、(C)成分の配合量が、(A)成分100重量部に対して50重量部未満であると、得られたシリコーンゴムの導電性が著しく低下するためであり、またこれが2000重量部をこえると、得られた組成物の流動性が著しく低下し、その組成物の取扱作業性が著しく困難となるためである。

【0017】(D)成分の白金系触媒は本組成物の硬化を促進するための触媒であり、一般に、ヒドロシリル化反応用触媒として周知の白金もしくは白金化合物が使用で

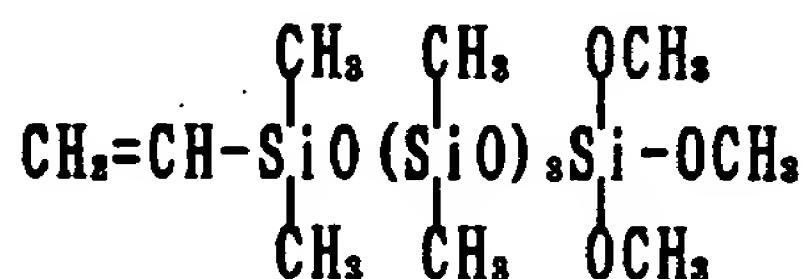
きる。このような(C)成分として具体的には、白金黒、白金担持のアルミナ粉末、白金担持のシリカ粉末、白金担持のカーボン粉末、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、塩化白金酸とオレフィンとの錯体、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体が例示され、さらにはこれら例示の白金系触媒をメチルメタクリート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン樹脂、シリコーン樹脂等の熱可塑性有機樹脂中に分散して微粒子化した白金系触媒が例示される。

【0018】本組成物において、(D)成分の配合量は、本発明の組成物を硬化させるに十分な量であればよく、例えば、(A)成分と(B)成分の合計量に対して、(D)成分中の白金属として1～100ppmとなる量であることが好ましい。

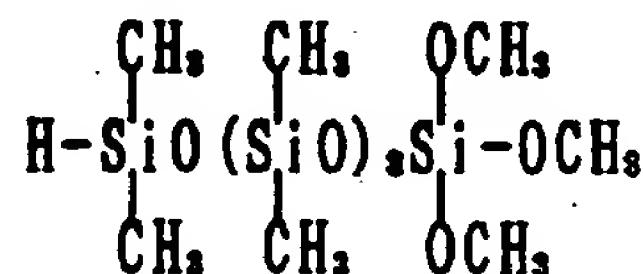
【0019】本組成物は、上記(A)成分～(D)成分を均一に配合することにより得られるが、得られた導電性シリコーンゴムの接着性を付与するための任意の成分として、(E)成分のケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物を配合することが好ましい。(E)成分の有機ケイ素化合物として具体的には、テトラメトキシラン、テトラエトキシラン、ジメチルジメトキシラン、メチルフェニルジメトキシラン、メチルフェニルジエトキシラン、フェニルトリメトキシラン、メチルトリメトキシラン、メチルトリエトキシラン、ビニルトリメトキシラン、アリルトリメトキシラン、アリルトリエトキシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシラン等のアルコキシランが例示され、さらに接着性に優れた導電性シリコーンゴム組成物を調製することができることから、下式で表される有機ケイ素化合物であることが好ましい。

【0020】

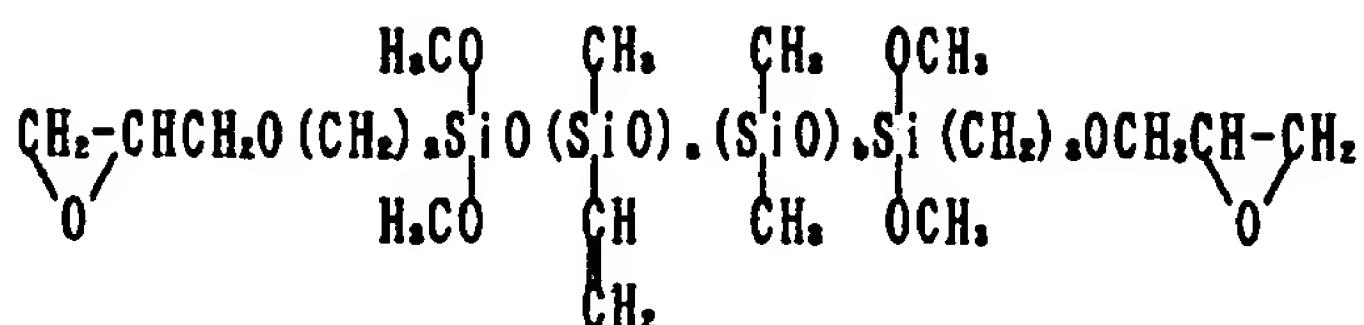
【化1】



40 【化2】

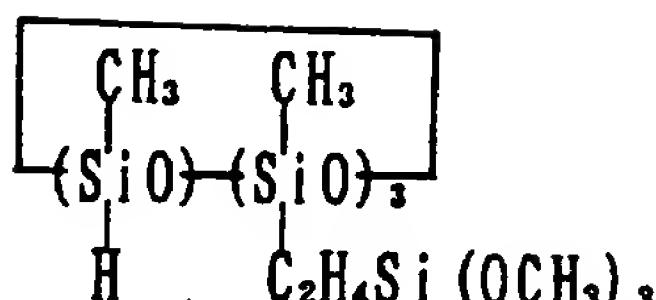


【化3】

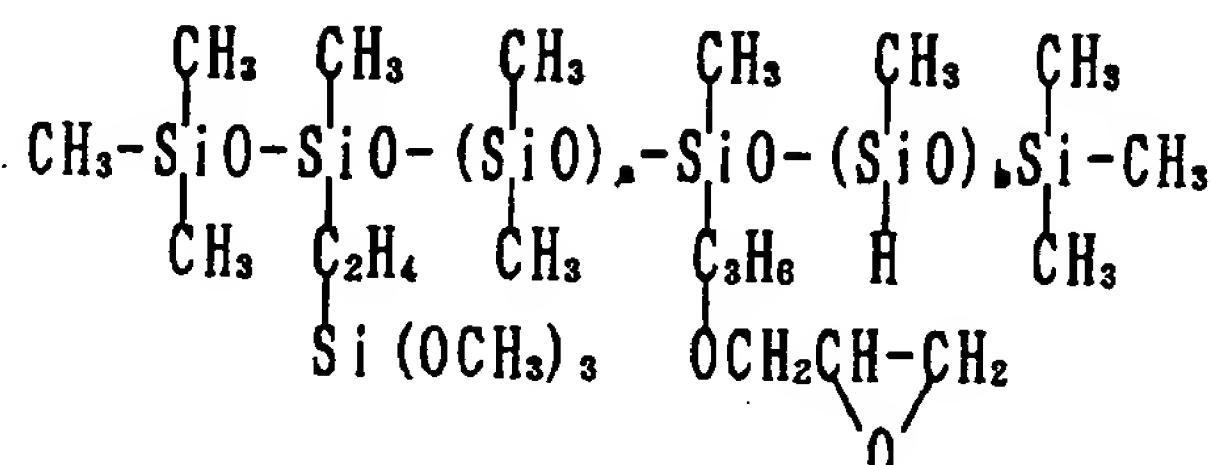


【化4】

* 【化5】



*



(式中、aは1以上の整数であり、bは1以上の整数である。)

【0021】本組成物において、(E)成分の配合は任意であり、好ましくは(A)成分100重量部に対して20重量部以下であり、さらに好ましくは0.5~8重量部の範囲である。これは、(E)成分を配合しない場合には、得られるシリコーンゴムの接着性を有しないためであり、また(E)成分の配合量が(A)成分100重量部に対して20重量部をこえると、得られた組成物の貯蔵安定性が低下し、さらに得られたシリコーンゴムの硬度が経時的に高くなるからである。

【0022】また、本組成物において、導電性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性を向上させ、その取扱作業性を向上させるための任意の成分として、3-メチル-1-ブチニ-3-オール、3,5-ジメチル-1-ヘキシ-3-オール、フェニルブチノール等のアルキンアルコール；3-メチル-3-ペンテン-1-イン、3,5-ジメチル-3-ヘキセン-1-イン等のエンイン化合物；1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラビニルシクロテトラシロキサン、1,3,5,7-テトラメチル-1,3,5,7-テトラヘキセニルシクロトトラシロキサン、ベンゾトリアゾール等の硬化抑制剤を配合することが好ましい。この硬化抑制剤の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.001~5重量部の範囲であることが好ましい。また、本発明の導電性シリコーンゴム組成物には、硬化して得られる導電性シリコーンゴムに適当な硬度と強度を付与するための任意の成分として無機質充填剤を配合することが好ましい。この無機質充填剤として具体的には、ヒュームドシ

リカ、結晶性シリカ、焼成シリカ、湿式シリカ、ヒュームド酸化チタン、カーボンブラックおよび無機質充填剤をオルガノアルコキシラン、オルガノクロロシラン、オルガノジシラザン等の有機ケイ素化合物により疎水化処理した上記無機質充填剤が例示される。この無機質充填剤の配合量は、(A)成分100重量部に対して50重量部以下であることが好ましい。

【0023】続いて、請求項2の導電性シリコーンゴム組成物について説明する。

【0024】(A)成分のオルガノポリシロキサンは、本組成物の主剤であり、一分子中に少なくとも2個アルケニル基を有することが必要である。このような(A)成分としては前記同様のオルガノポリシロキサンが例示される。

【0025】(B')成分のオルガノポリシロキサンは、本組成物を硬化させるための架橋剤および接着付与剤として作用し、一分子中に、少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子と少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基とを有することが必要である。(B')成分中のケイ素原子結合水素原子の結合位置は特に限定されず、例えば、分子鎖末端、分子鎖側鎖、分子鎖末端と分子鎖側鎖が挙げられ、また(B')成分中のケイ素原子結合アルコキシ基の結合位置は特に限定されず、例えば、分子鎖末端、分子鎖側鎖、分子鎖末端と分子鎖側鎖が挙げられる。また、(B')成分中のケイ素原子結合アルコキシ基以外の有機基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基；3

11

一クロロプロピル基、3, 3, 3-トリフロロプロピル基等のハロ置換アルキル基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、(B')成分の分子構造は特に限定されず、具体的には、直鎖状、一部分岐を有する直鎖状、分岐状、環状、網状が例示され、これらの構造を有するオルガノポリシロキサンの二種以上の混合物であってもよい。また、(B')成分の粘度は特に限定されず、例えば、25℃における粘度の値が1～50, 000センチス poイズの範囲であることが好ましく、さらに5～1, 000センチス poイズの範囲であることが好ましい。

10

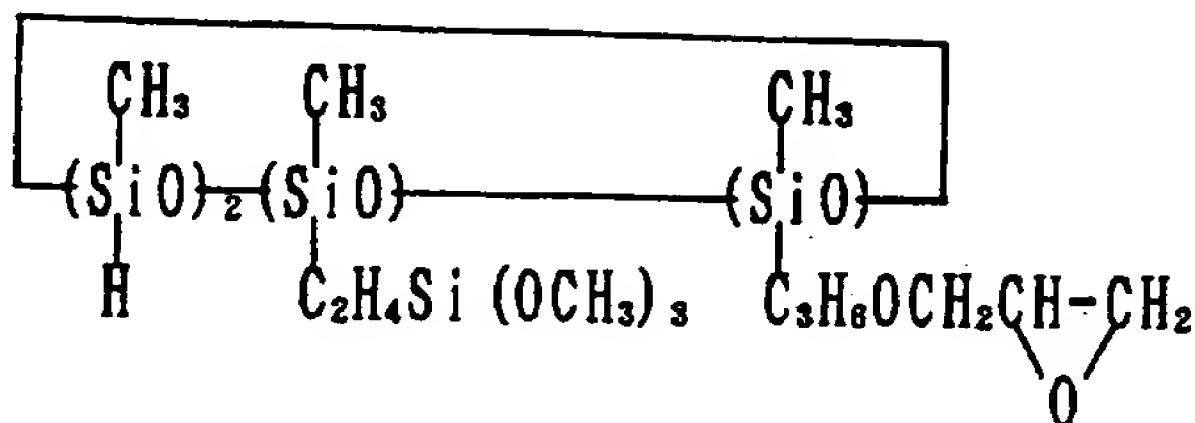
* 【化6】



12

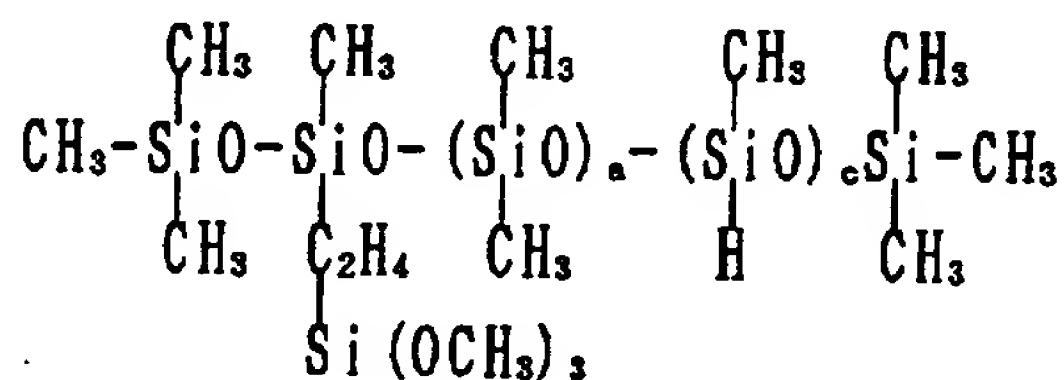
* 【0026】このような(B')成分のオルガノポリシロキサンとして具体的には、下式で示されるオルガノポリシロキサンが例示される。

【化6】

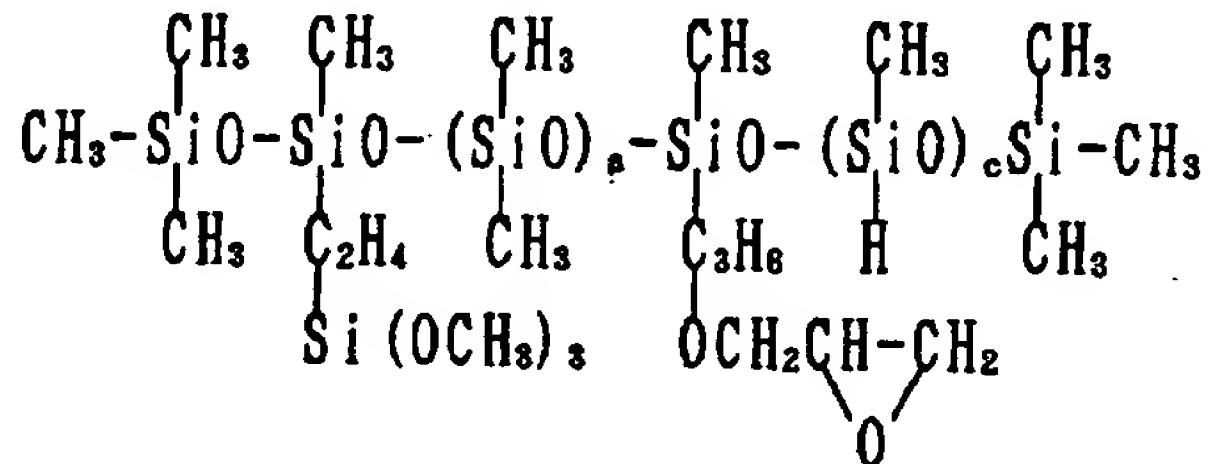


【化8】

20



【化9】



(式中、aは1以上の整数であり、bは2以上の整数である。)

【0027】このような(B')成分のオルガノポリシロキサンを調製する方法は特に限定されず、例えば、白金系触媒の存在下、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンにアルケニル基含有アルコキシランを部分付加反応する方法、白金系触媒の存在下、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも4個有するオルガノポリシロキサンにアルケニルトリアルコキシランおよびアルケニル基含有エポキシ化合物を部分付加反応する方法が挙げられる。白金系触媒として具体的には、前記(D)成分と同様の触媒が例示される。また、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも3個有するオルガノポリシロキサンとし

ては、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン、分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジエンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体、環状メチルハイドロジエンシロキサン、環状ジメチルシロキサン・メチルハイドロジエンシロキサン共重合体が例示される。また、一分子中にケイ素原子結合水素原子を少なくとも4個有するオルガノポリシロキサンとしては、上記同様のオルガノポリシロキサンが例示される。また、アルケニル基含有アルコキシランとして具体的には、ビニルトリメトキシシラン、

ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルジメチルメトキシシラン、ブテニルトリメトキシシランが例示される。また、アルケニル基含有エポキシ化合物としては、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブテニルグリシジルエーテル、3, 4-エポキシクロヘキシルエテン、3-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロパン、4-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) ブテンが例示される。(B')成分を調製する方法においては、アルケニル基含有アルコキシシランおよびアルケニル基含有エポキシ化合物の配合量は、上記原料のオルガノポリシロキサンのケイ素原子結合水素原子に対して、アルケニル基含有アルコキシシランおよびアルケニル基含有エポキシ化合物のアルケニル基を不足当量反応させることが必要である。

【0028】本組成物において、(B')成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B')成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となるような量であることが必要である。これは、(B')成分の配合量が、(A)成分アルケニル基1個に対して(B')成分のケイ素原子結合水素原子が0.5個未満となるような量であると、得られた組成物が十分に硬化しなくなるためであり、また、これが3個をこえるような量であると、硬化して得られる導電性シリコーンゴムの耐熱性が著しく低下するようになるからである。

【0029】(C)成分の銀粉末は、本組成物を硬化して得られるシリコーンゴムに導電性を付与するための成分であり、その銀粉末を121°C、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められる、銀粉末中の NH_4^+ の含有量が10ppm以下であり、かつ SO_4^{2-} の含有量が5ppm以下であることが必要である。このような(C)成分の銀粉末としては前記同様の銀粉末が例示される。また、このような(C)成分の銀粉末を調製する方法としては、前記同様の方法が例示される。

【0030】本組成物において、(C)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して、50~2000重量部の範囲であることが必要であり、300~600重量部の範囲であることが好ましい。これは、(C)成分の配合量が、(A)成分100重量部に対して50重量部未満であると、得られたシリコーンゴムの導電性が著しく低下するためであり、またこれが2000重量部をこえると、得られた組成物の流動性が著しく低下し、その組成物の取扱作業性が著しく困難となるためである。

【0031】(D)成分の白金系触媒は本組成物の硬化を促進するための触媒であり、前記同様の触媒が例示される。また、本組成物において、(D)成分の配合量は特に限定されず、本発明の組成物を硬化させるに十分な量で

あればよく、例えば、(A)成分と(B')成分の合計量に対して、(D)成分中の白金金属として1~100ppmとなる量であることが好ましい。

【0032】本組成物は、上記(A)~(D)成分を均一に配合することにより得られるが、得られた導電性シリコーンゴムの接着性をさらに向上するための任意の成分として、(E')成分の、一分子中に、ケイ素原子結合水素原子を有しないかまたは1個有し、かつケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物を配合することが好ましい。(E')成分の有機ケイ素化合物として具体的には、前記(E)成分で例示した有機ケイ素化合物の内、ケイ素原子結合水素原子を有しない有機ケイ素化合物またはケイ素原子結合水素原子を1個有する有機ケイ素化合物が例示される。本組成物において、(E')成分の配合は任意であり、(E')成分の配合量は(A)成分100重量部に対して20重量部以下であり、好ましくは0.5~8重量部の範囲である。

【0033】また、本組成物において、導電性シリコーンゴム組成物の貯蔵安定性を向上させ、取扱作業性を向上させるための任意の成分として前記例示の硬化抑制剤を配合することができる。この硬化抑制剤の配合量は、(A)成分100重量部に対して0.001~5重量部の範囲であることが好ましい。また、本発明の導電性シリコーンゴム組成物には、硬化して得られる導電性シリコーンゴムに適当な硬度と強度を付与するための任意の成分として無機質充填剤を配合することができる。本組成物に配合することができる無機質充填剤としては前記同様の無機質充填剤が例示される。この無機質充填剤の配合量は、(A)成分100重量部に対して50重量部以下であることが好ましい。

【0034】このような本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、硬化して得られる導電性シリコーンゴムの体積抵抗率が $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であるので、導電性接着剤、導電性ダイボンディング剤、放熱性ダイボンディング剤、電磁波シールド剤等に使用することができる。

【0035】

【実施例】本発明の導電性シリコーンゴム組成物を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中、粘度の値は25°Cにおいて測定した値である。また、銀粉末中の NH_4^+ と SO_4^{2-} の含有量、導電性シリコーンゴム組成物および導電性シリコーンゴムの諸特性は次のようにして測定した。

○銀粉末中の NH_4^+ と SO_4^{2-} の含有量

内容積が60ミリリットルであるステンレススチール製耐圧容器（内側はテトラフルオロエチレン樹脂容器である。）に、銀粉末10gとイオン交換水50gを投入して、密閉した。その後、この容器を121°Cのオープン中に20時間静置することにより、銀粉末を121°C、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出し

た。その後、この容器を室温まで冷却後、得られた抽出水をイオンクロマトグラフ装置により、 NH_4^+ および SO_4^{2-} を定量した。この値から、銀粉末中の NH_4^+ および SO_4^{2-} の含有量を求めた。

○導電性シリコーンゴム組成物の硬化性

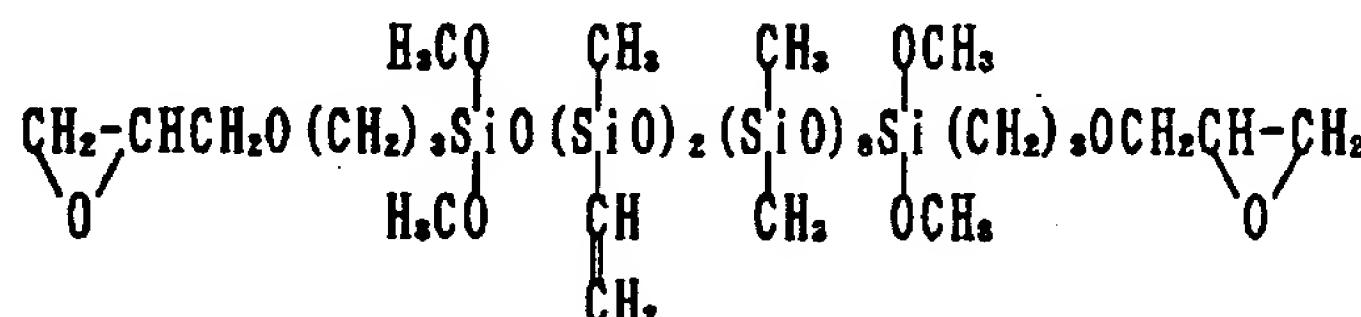
導電性シリコーンゴム組成物を調製後、該組成物を冷蔵保管して、調製直後（初期）、1ヶ月後、3ヶ月後、6ヶ月後の該組成物を150°Cで30分間加熱して得られたシリコーンゴムの硬度をJIS K 6301に記載されたJIS A硬度計により測定して評価した。

○シリコーンゴムの体積抵抗率

導電性シリコーンゴム組成物を150°Cで30分間加熱して、厚さ1mm以上の導電性シリコーンゴムシートを得た。このシリコーンゴムシートの体積抵抗率を体積抵抗率測定装置〔有限会社共和理研製、K-705RL〕により測定した（初期）。

○シリコーンゴムの接着性

導電性シリコーンゴム組成物の接着性をタブ接着試験方法に従って測定した。導電性シリコーンゴム組成物をアルミニウム板上で、150°Cで30分間加熱して、ビード状（幅20mm×長さ20mm×厚さ5mm）のシリコーンゴムを形成した。このビード状シリコーンゴムを引張り、これをアルミニウム板から引き剥して、その剥離面を観察した。シリコーンゴムで凝集破断した場合をCFとし、完全に界面剥離した場合をAFとして評価した。*



で表される有機ケイ素化合物7重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンの錯体を軟化点80～90°Cの熱可塑性シリコーン樹脂中に分散して微粒子化した触媒（本組成物において、触媒中の白金金属が10ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、500ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0038】[比較例1] 20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて粒状の酸化銀を沈殿させた。この粒状の酸化銀をヒドラジンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返し行い、平均粒径が1.5μmである粒状の銀粉末を調製した。次いで、オレイン酸のメチルエチルケトン溶液を潤滑剤として、この還元銀粉末をポールミ

* 【0036】[実施例1] 20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて粒状の酸化銀を沈殿させた。この粒状の酸化銀をホルムアルデヒドにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が1μmである粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、オレイン酸のメチルエチルケトン溶液を潤滑剤として、この還元銀粉末をポールミル中で粉碎した後、オレイン酸により表面処理してなる銀粉末をメチルエチルケトンにより洗浄して、平均粒径が8μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。この銀粉末を100°Cのイオン交換水により繰り返し洗浄して、 NH_4^+ の含有量が2.5ppmであり、 SO_4^{2-} の含有量が1.0ppmである銀粉末を調製した。

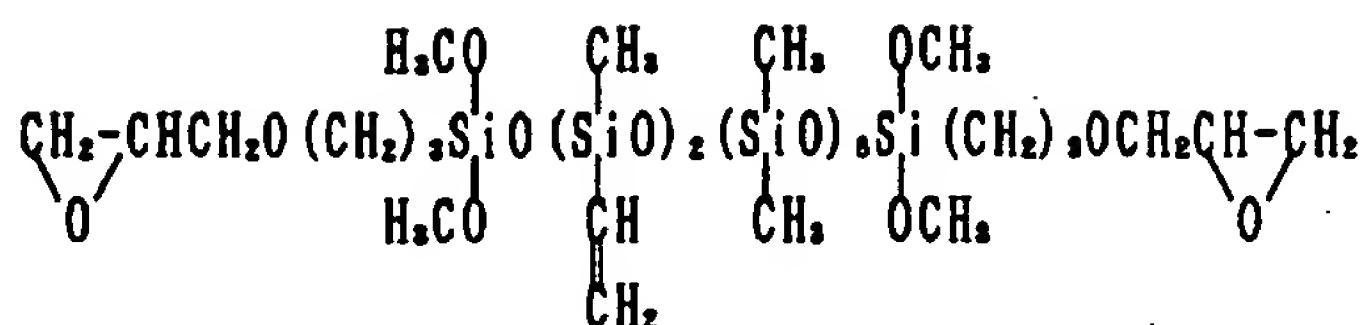
【0037】このフレーク状の銀粉末450重量部、粘度8000センチポイスの、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位からなるシリコーンレジンとの混合物（ビニル基含有量=0.8重量%）100重量部、20粘度30センチポイスの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）1重量部、疎水性ヒュームドシリカ10重量部、式：

【化10】

ル中で粉碎した後、オレイン酸により表面処理してなる銀粉末をメチルエチルケトンにより洗浄して、平均粒径8μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。この銀粉末に含まれる NH_4^+ の含有量が15.0ppmであり、 SO_4^{2-} の含有量が6.0ppmであった。

【0039】このフレーク状の銀粉末450重量部、粘度8000センチポイスの、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジチルポリシロキサンと $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位からなるシリコーンレジンとの混合物（ビニル基含有量=0.8重量%）100重量部、粘度30センチポイスの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）1重量部、疎水性ヒュームドシリカ10重量部、式：

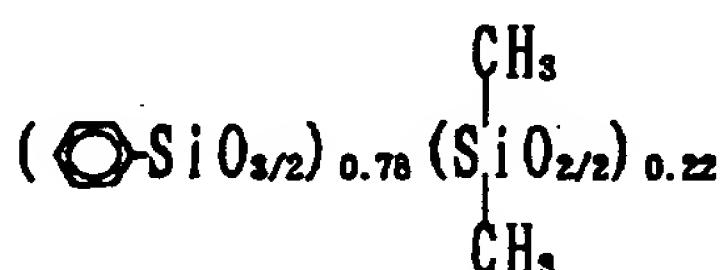
【化11】



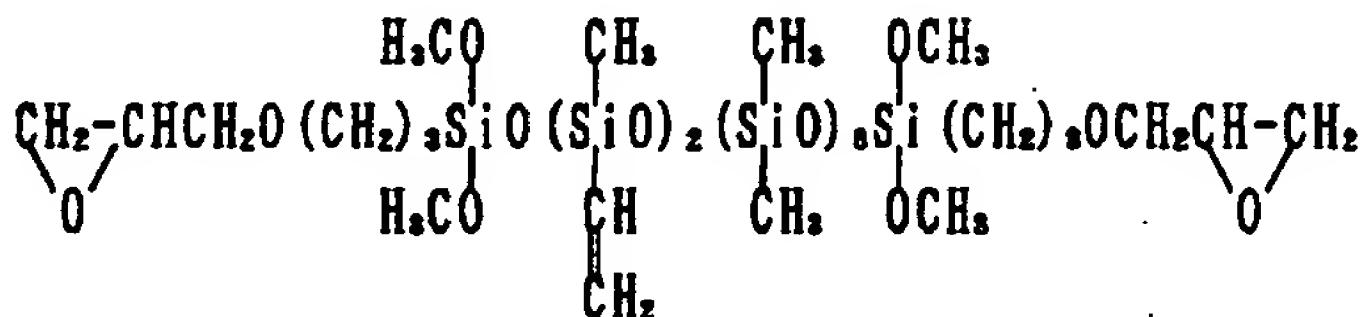
で表される有機ケイ素化合物7重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンの錯体を軟化点80～90℃の熱可塑性シリコーン樹脂中に分散して微粒子化した触媒（本組成物において、触媒中の白金金属が10ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、500ppmとなる量である。）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0040】〔実施例2〕20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈殿させた。この粒状の酸化銀をホルムアルデヒドにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が0.8μmである粒状の還元銀粉末を調製した。次いで、軟化点が90℃であり、平均単位式：

【化12】



* 30



で表される有機ケイ素化合物7重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンの錯体を軟化点80～90℃の熱可塑性シリコーン樹脂中に分散して微粒子化した触媒（本組成物において、触媒中の白金金属が5ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0042】〔比較例2〕20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈殿させた。この粒状の酸化銀をヒドラジンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が0.8μmである粒状の

*で表されるメチルフェニルシリコーンレジンの酢酸カルピトール溶液を潤滑剤として、この還元銀粉末をボールミル中で粉碎した後、上記メチルフェニルシリコーンレジンにより表面処理してなる、平均粒径6μmであるフ

レーク状の銀粉末を調製した。この銀粉末を80℃のイオン交換水により繰り返し洗浄して、NH₄⁺の含有量が2.0ppmであり、SO₄²⁻の含有量が0.8ppmである銀粉末を調製した。

【0041】このフレーク状の銀粉末400重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量=0.2重量%）100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）1重量部、式：

【化13】

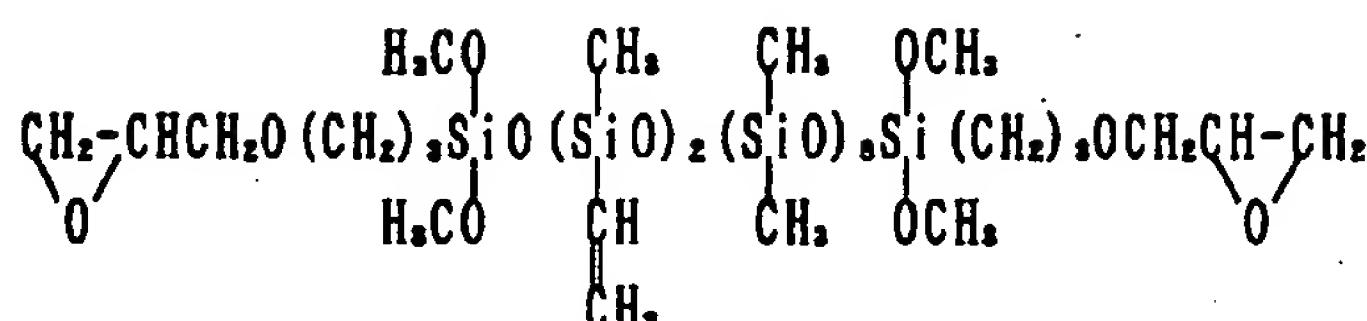
20

還元銀粉末を調製した。次いで、ステアリン酸の酢酸カルピトール溶液を潤滑剤として、この還元銀粉末をボールミル中で粉碎した後、ステアリン酸により表面処理してなる銀粉末をメタノールにより洗浄して、平均粒径が5μmであるフレーク状の銀粉末を調製した。この銀粉末に含まれるNH₄⁺の含有量が20.0ppmであり、SO₄²⁻の含有量が5.0ppmであった。

【0043】このフレーク状の銀粉末420重量部、粘度2000センチポイズの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量=0.2重量%）100重量部、粘度30センチポイズの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジエンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）1重量部、式：

50

【化14】



で表される有機ケイ素化合物7重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンの錯体を軟化点80~90℃の熱可塑性シリコーン樹脂中に分散して微粒子化した触媒（本組成物において、触媒中の白金金属が5ppmとなる量である。）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0044】〔実施例3〕20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈殿させた。この粒状の酸化銀をホルムアルデヒドにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が1μmである粒状の銀粉末を調製した。この銀粉末を100℃のイオン交換水により繰り返し洗浄して、NH₄⁺の含有量が5.0ppmであり、SO₄²⁻の含有量が3.8ppmである銀粉末を調製した。

【0045】この銀粉末400重量部、粘度2000センチポイスの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量=0.2重量%）100重量部、粘度30センチポイスの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）1重量部、疎水性ヒュームドシリカ4重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンとの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

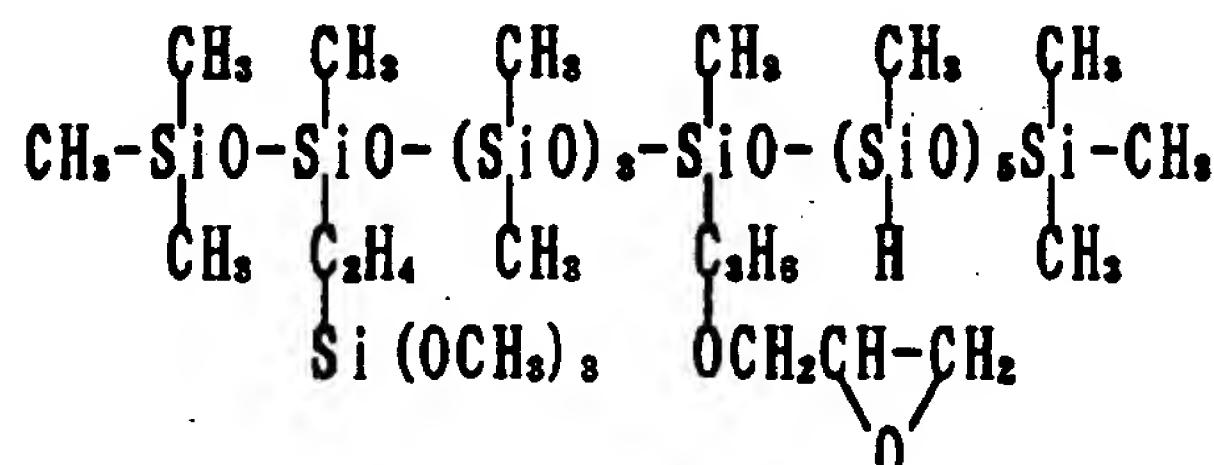
* 【0046】〔比較例3〕20gの硝酸銀を40ミリリットルの水に溶解し、次いで、これに46%水酸化ナトリウム水溶液を加えて、粒状の酸化銀を沈殿させた。この粒状の酸化銀をヒドラジンにより還元した後、洗浄、濾過を繰り返して、平均粒径が2μmである粒状の銀粉末を調製した。この銀粉末のNH₄⁺の含有量は30.0ppmであり、SO₄²⁻の含有量は6.0ppmであった。

【0047】この銀粉末400重量部、粘度2000センチポイスの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量=0.2重量%）100重量部、粘度30センチポイスの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子含有量=1.5重量%）1重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンの錯体（本組成物において、錯体中の白金金属が5ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、300ppmとなる量である。）を均一に混合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0048】〔実施例4〕実施例1において調製したフレーク状の銀粉末450重量部、粘度8000ポ伊斯の、分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと(CH₃)₃SiO_{1/2}単位と(CH₂=CH)(CH₃)₂SiO_{1/2}単位とSiO_{4/2}単位からなるシリコーンレジンとの混合物（ビニル基含有量=0.8重量%）52重量部、粘度500センチポイスの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量=0.43重量%）48重量部、式：

【化15】

* 40



で表される有機ケイ素化合物9重量部、疎水性ヒュームドシリカ4重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンの錯

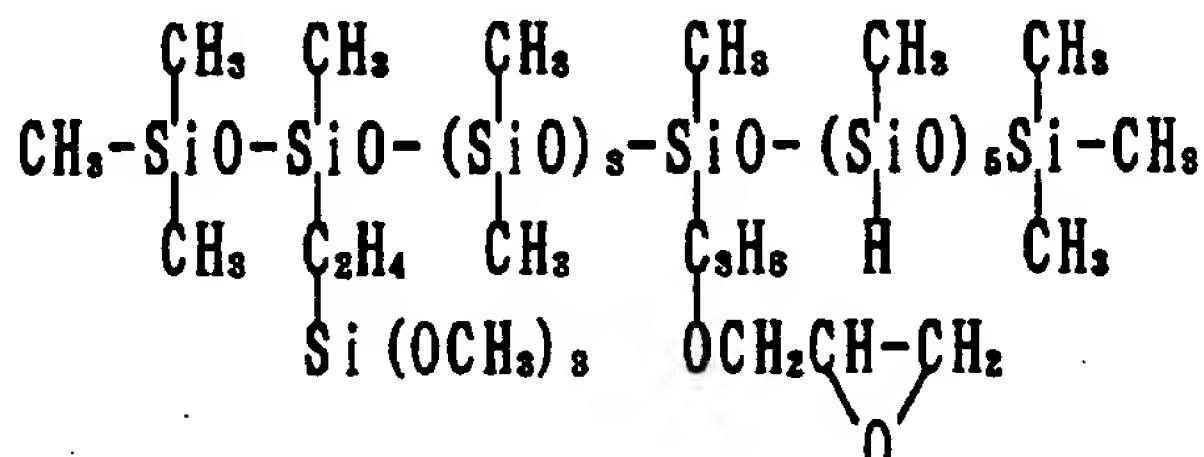
50 体を軟化点80~90℃の熱可塑性シリコーン樹脂に分

散して微粒子化した触媒（本組成物において、触媒中の

21

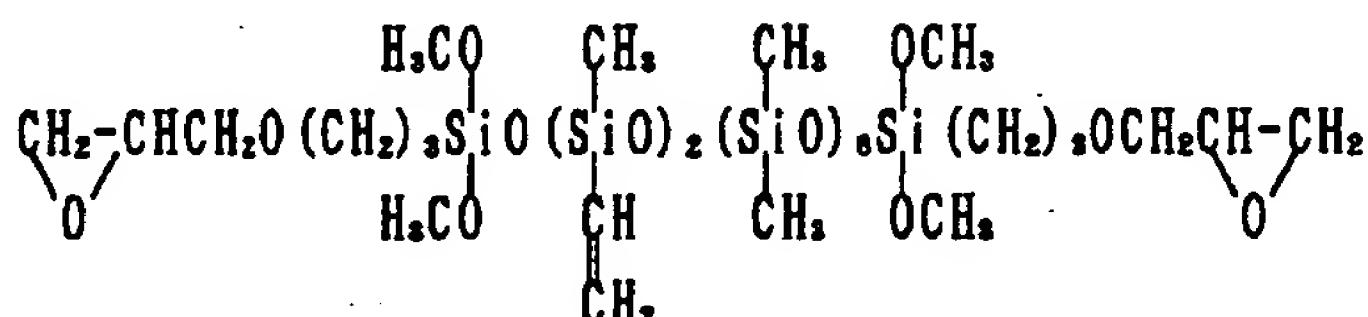
白金属が11 ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、320 ppmとなる量である。）を均一に配合して導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0049】 [実施例5] 実施例1で調製したフレーク状銀粉末480重量部、粘度8000センチボイスの、*



で表される有機ケイ素化合物12重量部 式：

* * 【化16】

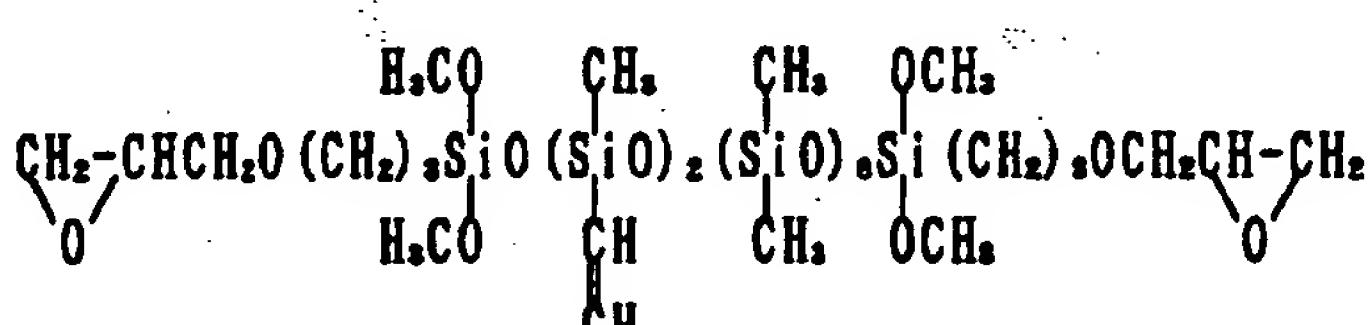


で表される有機ケイ素化合物4重量部、疎水性ヒュームドシリカ4重量部、塩化白金酸のビニルシロキサンの錯体を軟化点80～90℃の熱可塑性シリコーン樹脂に分散して微粒子化した触媒（本組成物において、触媒中の白金属が11 ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、320 ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0050】 [実施例6] 実施例3で調製した銀粉末500重量部、粘度8000の、分子鎖両末端ジメチルビ

★ニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサンと（ $\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2}$ 単位と（ $\text{CH}_2=\text{CH}$ ） $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1/2}$ 単位と $\text{SiO}_{4/2}$ 単位からなるシリコーンレジンとの混合物（ビニル基含有量=0.8重量%）63重量部、粘度500センチボイスの分子鎖両末端ジメチルビニルシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン（ビニル基含有量=0.43重量%）37重量部、粘度30センチボイスの分子鎖両末端トリメチルシロキシ基封鎖メチルハイドロジェンポリシロキサン（ケイ素原子結合水素原子の含有量=1.5重量%）4重量部、疎水性ヒュームドシリカ4重量部、式：

【化17】



で表される有機ケイ素化合物9重量部、塩化白金酸とビニルシロキサンの錯体を軟化点80～90℃の熱可塑性シリコーン樹脂中に分散して微粒子化した触媒（本組成物において、触媒中の白金属が11 ppmとなる量である。）、フェニルブチノール（本組成物において、500 ppmとなる量である。）を均一に混合して、本発明の

導電性シリコーンゴム組成物を調製した。この導電性シリコーンゴム組成物の硬化性、該組成物を硬化して得られるシリコーンゴムの体積抵抗率、該組成物の接着性を測定した。これらの結果を表1に記載した。

【0051】

【表1】

	本発明						比較例		
	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3
銀粉末 平均粒径 形状	8 ブルー状	6 ブルー状	1 粒状	8 ブルー状	1 粒状	8 ブルー状	8 ブルー状	5 ブルー状	2 粒状
NH ₄ ⁺ の含有量 SO ₄ ²⁻ の含有量	(ppm) 2.5 1.0	(ppm) 2.0 0.8	(ppm) 5.0 3.8	(ppm) 2.5 1.0	(ppm) 5.0 3.8	(ppm) 2.5 1.0	(ppm) 15.0 8.0	(ppm) 20.0 5.0	(ppm) 30.0 6.0
組成物の粘度 (cps)	(cps) 4.20	(cps) 3.00	(cps) 5.00	(cps) 4.00	(cps) 4.80	(cps) 4.50	(cps) 3.50	(cps) 3.00	(cps) 2.00
シリコーンゴムの硬度 (JIS A)	7.5	6.5	7.0	7.0	7.0	7.5	7.0	6.5	未硬化
初期 1ヶ月貯蔵後 3ヶ月貯蔵後 6ヶ月貯蔵後	7.5 7.4 7.4	6.5 6.4 6.4	7.0 7.0 7.0	6.8 6.8 6.8	7.0 7.0 6.9	7.5 7.5 7.4	6.5 5.0 未硬化	6.5 未硬化 未硬化	未硬化
シリコーンゴムの体積抵抗率 (Ω·cm)	5×10 ⁻⁴	4×10 ⁻⁴	1.0	4×10 ⁻⁴	5×10 ⁻⁴	6×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	8×10 ⁻⁴	-
シリコーンゴムの接着性	CF	CF	AF	CF	CF	CF	CF	CF	-

【0052】

【発明の効果】本発明の導電性シリコーンゴム組成物は、(C)成分として、121℃、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められ

る、銀粉末中のNH₄⁺の含有量が10 ppm以下であり、かつSO₄²⁻の含有量が5 ppm以下である銀粉末を配合しているので、該組成物の硬化性の経時変化が小さいという特徴を有する。

【手続補正書】

【提出日】平成5年11月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 (A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン
 100重量部 (B')一分子

中に、少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子と少なくとも1個のケイ素原子結合アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサン ((B'))成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B')成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となる量である。)、(C)121°C、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められる、銀粉末中のNH₄⁺の含有量が10ppm以下であり、かつSO₄²⁻の含有量が5ppm以下である銀粉末
 $50\sim2000\text{重量部}$ 部および(D)白金系触媒(本組成物を硬化させるに十分な量である。)からなる導電性シリコーンゴム組成物、および(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン 100重量部、(B')一分子中に、少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子と少なくとも1個のケイ素結合アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサン ((B'))成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B')成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となる量である。)、(C)121°C、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められる、銀粉末中のNH₄⁺の含有量が10ppm以下であり、かつSO₄²⁻の含有量が5ppm以下である銀粉末
 $50\sim2000\text{重量部}$ 部および(D)白金系触媒(本組成物を硬化させるに十分な量である。)からなる導電性シリコーンゴム組成物に関する。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段およびその作用】本発明は、(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン 100重量部、(B')一分子中に少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子を有するオルガノポリシロキサン ((B'))成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B')成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となる量である。)、(C)121°C、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に*

*抽出することにより求められる、銀粉末中のNH₄⁺の含有量が10ppm以下であり、かつSO₄²⁻の含有量が5ppm以下である銀粉末
 $50\sim2000\text{重量部}$

部および(D)白金系触媒(本組成物を硬化させるに十分な量である。)からなる導電性シリコーンゴム組成物、および(A)一分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン 100重量部、(B')一分子中に、少なくとも2個のケイ素原子結合水素原子と少なくとも1個のケイ素結合アルコキシ基とを有するオルガノポリシロキサン ((B'))成分の配合量は、(A)成分のアルケニル基1個に対して(B')成分のケイ素原子結合水素原子が0.5~3個となる量である。)、(C)121°C、2気圧、100%RHの条件下で20時間水中に抽出することにより求められる、銀粉末中のNH₄⁺の含有量が10ppm以下であり、かつSO₄²⁻の含有量が5ppm以下である銀粉末
 $50\sim2000\text{重量部}$ 部および(D)白金系触媒(本組成物を硬化させるに十分な量である。)からなる導電性シリコーンゴム組成物に関する。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】本組成物において、(E)成分の配合は任意であり、好ましくは(A)成分 100重量部に対して 20重量部以下であり、さらに好ましくは 0.5~8重量部の範囲である。これは、(E)成分を配合しない場合には、得られるシリコーンゴムが接着性を有しないためであり、また(E)成分の配合量が(A)成分 100重量部に対して 20重量部をこえると、得られた組成物の貯蔵安定性が低下し、さらに得られたシリコーンゴムの硬度が経時に高くなるからである。

フロントページの続き

(72)発明者 峰 勝利

千葉県市原市千種海岸2番2 東レ・ダウ
 コーニング・シリコーン株式会社研究開発
 本部内